Ueber die

Suberinweinsäure

eine der Weinsäure homologe Säure.

Von der philosophischen Facultät der Universität Rostock genehmigte Dissertationsschrift

von

Julius Schulz

aus Rübeland,
Herzogthum Braunschweig.

Halle,
gedruckt bei W. Plötz.
1870.

Von den Substitutions- und indirecten Oxydationsproducten der zweibasischen Säuren, die der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_4$ entsprechen, ist bis jetzt wenig bekannt; nur die Bernsteinsäure und Brenzweinsäure sind in dieser Richtung untersucht worden.

Perkin und Duppa[1]) haben zuerst die Ansicht ausgesprochen, dass eine sehr nahe Beziehung zwischen Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure bestehe, ähnlich der, welche zwischen Essigsäure, Glycolsäure und Glyoxylsäure stattfinde; sie schlugen vor die Darstellung der Mono- und Dibrombernsteinsäure zu versuchen, da sich dann bei Einwirkung von Silberoxydhydrat auf diese Säuren, oder durch Zersetzung des Silbersalzes bei Gegenwart von Wasser Aeptelsäure und Weinsäure erhalten lassen müssen.

Ein Jahr später[2]) hatten sie die Dibrombernsteinsäure und aus dieser durch Zersetzen mit frisch gefälltem Silberoxyd Weinsäure erhalten. Zur Darstellung der Dibrombernsteinsäure wurde zunächst Succinylchlorid dargestellt, diese durch Einwirkung von Brom in Dibromsuccinylchlorid übergeführt, welches dann endlich durch Einwirkung von Wasser die Dibrombernsteinsäure liefert.

---

[1]) Chem. News 1860. April p. 244.
[2]) Chem Soc. Qu. Journ. XIII 102.

$C_4H_4O_2Cl_2 + Br_4 = C_4H_2Br_2O_2Cl_2 + 2HBr.$
Succinylchlorid Dibromsuccinylchlorid

$C_4H_2Br_2O_2Cl_2 + 2H_2O = C_4H_4Br_2O_4 + 2HCl.$
Dibrombernsteinsäure.

Gleichzeitig mit Perkin und Duppa gewann Kekulé[1]) aus Monobrom- und Dibrombernsteinsäure, durch Zersetzen mit Silberoxyd die Aepfelsäure und Weinsäure.

Die Dibrombernsteinsäure wurde von ihm theils aus Bernsteinsäure durch Behandlung mit Brom bei Gegenwart von Wasser im zugeschmolzenen Rohre erhalten;

$$C_4H_6O_4 + Br_4 = C_4H_4Br_2O_4 + 2HBr.$$

theils stellte er sie aus Fumarsäure[2]) dar, welche schon durch directe Addition von Brom in Dibrombernsteinsäure übergeht.

$$C_4H_4O_4 + Br_2 = C_4H_4Br_2O_4.$$

Die Dibrombrenzweinsäure, welche als Substitutionsproduct der Brenzweinsäure betrachtet werden kann, ist bis jetzt noch nicht aus dieser Säure dargestellt worden; sie wurde jedoch von Kekulé[3]) analog der Bildung von Dibrombernsteinsäure aus Fumarsäure aus Itaconsäure durch directe Addition von Brom gewonnen. $C_5H_6O_4 + Br_2 = C_5H_6Br_2O_4$

Wird in die wässrige Lösung der Dibrombrenzweinsäure frisch gefälltes Silberoxyd eingetragen, so entsteht unter Ausscheidung von Bromsilber eine neue Säure, welche nach Kekulé's Vermuthung der Formel $C_5H_8O_6$ entspricht, also eine Dioxybrenzweinsäure, ein homologe der Weinsäure ist; bis jetzt ist die Säure jedoch noch keiner näheren Untersuchung unterworfen worden.

Ganz neuerdings wurde von Carius[4]) eine interessante Arbeit gelietert, nach welcher derselbe aus Benzol-Phenaconsäure $C_6H_6O_6$ und aus dieser durch Behandeln mit Brom im zugeschmolzenen Rohre eine von ihm Benzol-Isodibrombernsteinsäure genannte Säure erhalten hat, aus der beim Kochen des Barytsalzes mit überschüssigem Baryt Paraweinsäure resultirte.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 117. 120.
[2]) Ibidem Supplementbd. I. 131.
[3]) Ibidem Suppl. I. 345.
[4]) Ibidem, 149. 257.

Diese Thatsachen veranlassten mich zu der Vermuthung, dass man auf demselben Wege, nämlich durch Ueberführen der übrigen Glieder der Oxalsäurereihe in die Dibromverbindungen und nachheriges Zersetzen mit Silberoxyd, Säuren erhalten könne, die der Weinsäure homolog sind. Ebenso müssen aus den Monobromsäuren der Aepfelsäure homologe Verbindungen dargestellt werden können, wie dies von Kekulé in seiner interessanten Arbeit über die Bernsteinsäure für diese Säure ausgeführt ist. Beim Durchsehen der Literatur fand ich nur eine Säure, welche ihrer Formel nach in die Gruppe der Weinsäurereihe gehören kann; die Chinasäure nämlich besitzt die Formel $C_7H_{12}O_6$, und wäre demnach die Dioxysäure der Pimelinsäure ($C_7H_{12}O_4$), somit also eine homologe der Weinsäure. Auch die Eigenschaften der Chinasäure, und ihrer Salze, welche denen der Weinsäure sehr ähnlich sind, sprechen für die Wahrscheinlichkeit, dass directe Beziehungen zwischen diesen beiden Säuren vorhanden sind, welche jedoch erst durch spätere Untersuchung festzustellen sind.

Die erste Schwierigkeit, welche mir bei der beabsichtigten Darstellung der Homologen der Weinsäure in den Weg kam, war die Wahl des Materials, da die Darstellung der einzelnen Säuren im reinen Zustande und genügender Menge sehr umständlich und kostspielig ist.

Das erste Glied der Reihe die Oxalsäure, entbehrt überhaupt durch Brom substituirbaren Wasserstoffs; die Bernsteinsäure und Brenzweinsäure sind von Kekulé bearbeitet; die ihnen folgenden Homologen, die Malonsäure, Adipin- und Pimelinsäure bieten zu viel Schwierigkeiten bei ihrer Darstellung, weshalb ich es vorzog, mich speciell mit der folgenden, der Suberinsäure zu beschäftigen, da dieselbe nach Angabe mehrerer Chemiker durch Oxydation der Korksubstanz mit Salpetersäure in reichlicher Menge rein erhalten werden kann.

Darstellung der reinen Suberinsäure.

Die Suberinsäure wurde zuerst von Brugnatelli[1]) im

[1]) Crell. Ann. 1787. 1. 145.

Jahre 1787 durch Einwirkung von Salpetersäure auf Korksubstanz dargestellt, aber erst zehn Jahre später von Bouillon Larange[1]) genauer characterisirt. Letzterer hat die erste ausführlichere Arbeit über diese Säure gemacht, welche er Pantoffelholzsäure nannte; er beschreibt speciell die Methode der Oxydation des Korks mit Salpetersäure und stellte verschiedene Salze derselben dar.

Die von ihm gewonnenen Resultate fanden durch Arbeiten von Chevreul[2]) und Trommsdorf[3]) über denselben Gegenstand völlige Bestätigung.

Brandes[4]) und Bussy[5]), ersterer im Jahre 1821, letzterer 1822 haben die ersten Analysen der Suberinsäure geliefert, und für die Zusammensetzung derselben die Formel $C_8H_{14}O_4$ aufgestellt. Während man bis dahin die Suberinsäure aus Korksubstanz dargestellt hatte, fand sie Laurent[6]) im Jahre 1837 zuerst unter den Oxydationsproducten der Oelsäure mittels Salpetersäure. Ihm verdanken wir die erste Arbeit durch welche die meisten Glieder der Säurereihe $CnH_{2n-2}O_4$ aufgefunden wurden; er erhielt unter den Oxydationsproducten der Oelsäure: Suberinsäure, Pimelinsäure, Adipinsäure und Lipinsäure. Bromeis[7]) fand bei Wiederholung dieser Arbeit ausserdem noch Bernsteinsäure. Sacc[8]) erhielt als Hauptproduct der Oxydation des Leinöls Suberinsäure. Ausserdem hat man noch bei der Oxydation von Talgsäure (Bromeis), Ricinusöl (Tilley[9])) Papier, Hollundermark und Baumrinde Suberinsäure erhalten. Die vollständigste und letzte Untersuchung über die erwähnte Säurereihe ist die von Wirz[10]). Dieser oxydirte die festen Fettsäuren des Cocosnusöls mit Salpetersäure und erhielt ausser Korksäure noch fünf Säuren dieser Reihe.

---

[1]) Journ. Pharm. 6. 152.
[2]) Schweig. Journ., 13, 336.
[3]) A. Tr. 17. 2, 46.
[4]) Schweig. Journ. 32, 393.
[5]) Journ. pr. Chem. 27, 313.
[6]) Ann. Chem. Pharm. 28, 261.
[7]) Ibidem „ 35, 89.
[8]) Ibidem „ 51, 221.
[9]) Ibidem „ 39, 166.
[10]) Ibidem „ 14, 278.

Von Arppe[1]) ist in neuester Zeit in einer vorläufigen Mittheilung die Ansicht ausgesprochen, dass nicht nur die Existenz der Lipinsäure zweifelhaft sei, sondern auch alle übrigen durch Oxydation der Fette erhaltenen Säuren keine wirkliche chemische Individuen seien, sondern Gemenge verschiedener Substanzen. Jedoch fehlen hierzu noch jedwede analytische Belege, und ist Arppes' Behauptung erst durch fortgesetzte Untersuchungen zu constatiren. Vorläufig wenigstens muss es für wahrscheinlich gehalten werden, dass alle Säuren dieser Reihe existiren, und durch Oxydation der Fette erhalten werden können.

Die von mir durch Oxydation der Korksubstanz mit Salpetersäure und durch fractionirte Krystallisation erhaltene Suberinsäure erwies sich als eine constante Verbindung; ihr Schmelzpunkt lag stets bei 124° C.

Nach der Analyse hatten nicht nur die Suberinsäure und ihre Salze, sondern auch die aus ihr dargestellten Substitutionsproducte die richtige Zusammensetzung: so dass man hiernach wohl mit Gewissheit annehmen kann, dass die aus Kork dargestellte Suberinsäure, welche bei 124° C. schmilzt, eine constante Verbindung ist.

Die zu meinen Versuchen verwandte Suberinsäure habe ich durch Oxydation der Korksubstanz mit Salpetersäure dargestellt, und ganz befriedigende Resultate erhalten. 120 Grm. Korkabfälle, wie sie in den Korkschneidefabriken zu haben sind, wurden in einem Kolben mit einem Gemisch von 500 CC. roher Salpetersäure und 100 CC. Wasser übergossen, und auf einem Gasofen so weit erhitzt, bis die Entwicklung von rothen Dämpfen ziemlich stark wurde. Die so eingeleitete Oxydation ging dann schnell ohne weiteres Erhitzen vor sich. Die Korksubstanz wurde bei der ersten Einwirkung gelb, verlor dann ihre Gestalt, wurde schlammig und blähte sich unter Entwicklung von Salpetrigsäure-Dämpfen so stark auf, dass man durch fortwährendes Schütteln das Heraussteigen der Masse verhindern musste. Gegen Ende der Reaction, welche ungefähr eine halbe Stunde währte, wurde der Inhalt des Kolbens flüssiger, und nachdem die Entwicklung von rothen Dämpfen aufgehört hatte, wurde der-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 115, 143.

selbe mit ungefähr 500 CC. Wasser verdünnt. Nach dem Erkalten hatte sich auf der gelb gefärbten Lösung, in welcher die Cellulose suspendirt war, ein fester gelber Kuchen abgeschieden, unter welchem man die Flüssigkeit sehr gut abgiessen konnte. Der gelbe Kuchen besteht aus einer bis jetzt noch wenig untersuchten wachsähnlichen Substanz, welche in Alkohol vollständig löslich ist. Döpping[1]) nennt diesen Körper Cerinsäure; nach einer von ihm gemachten Analyse entspricht diese Säure der Formel $C_{15}H_{26}O_5$.

Herr Dr. Siewert, welcher augenblicklich mit der Untersuchung dieses Körpers beschäftigt ist, hat gefunden, dass er ein Gemenge von zwei oder drei sehr kohlenstoffreichen Säuren ist. Sie wird in sehr bedeutender Menge erhalten, im Durchschnitt 34,8 p. C. vom Gewichte des angewandten Korks; und da ich grosse Quantitäten Kork oxydirt habe, so wird der Vorrath von einigen Pfunden dieser Säure hinreichen, sie einer ausführlichen Untersuchung zu unterwerfen.

Nach dieser eben angegebenen Methode wurden jedes Mal 6 bis 8 Portionen Kork oxydirt; die von der Cerinsäure getrennten gelben Flüssigkeiten gemischt und durch Filtration von der Cellulose getrennt. Die gesammte Flüssigkeit wurde dann über freiem Feuer bis zur Hälfte des Volums eingeengt. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte hatte sich eine sehr bedeutende Menge Oxalsäure in grossen Krystallen ausgeschieden, welche durch Abgiessen der klaren Lösung von dieser getrennt wurde. Nachdem die Flüssigkeit abermals mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt war, wurde sie wieder zur Hälfte eingedampft. Nach zwölfstündiger Ruhe war der ganze Inhalt der Porcellanschale zu einem Krystallbrei erstarrt, welcher, um ihn von der gelben Mutterlauge zu trennen, auf einen locker verstopften Trichter gebracht, und mit kaltem Wasser so lange gewaschen wurde, bis die gelbe Mutterlage möglichst entfernt war. Die Mutterlauge wurde sammt dem Waschwasser weiter eingedampft; und mit dem Eindampfen der jedesmaligen Laugen und Waschwassern so lange fortgefahren, als sich nach dem Erkalten noch Suberinsäure ausschied.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 55. 289.

Die einzelnen Producte, welche bei der angegebenen Art der Oxydation des Korkes erhalten wurden, habe ich einige Male quantitativ bestimmt, und im Durchschnitt folgende Resultate erhalten:

Suberinsäure	8,3%
Cerinsäure	34,8 „
Oxalsäure	14,2 „
Cellulose	4,1 „

Die von mir ausgeführte Darstellung der Suberinsäure stimmt nicht ganz mit der Art und Weise, wie sie von Bouillon Larange und Chevreul vorgenommenen ist überein. Letztere dampften nach vollendeter Oxydation die ganze Masse im Wasserbade bis fast zur Trockene ein, so dass dadurch sämmtliche Salpetersäure entfernt wurde, der trockene Rückstand wurde dann mit heissem Wasser extrahirt und so die Korksäure von der Cerinsäure getrennt. Oxalsäure ist natürlich nicht mehr vorhanden, da sie beim Eindampfen mit Salpetersäure vollständig oxydirt wird. Die beim Anfange meiner Arbeit nach dieser Methode dargestellte Suberinsäure schien mir nicht rein, sondern ein Gemenge von zwei verschiedenen Säuren zu sein, denn sie konnte trotz längern Erhitzens bei 100° C. nicht trocken erhalten werden, und besass eine teigartige Consistenz; nach dem Erkalten jedoch war sie fest und zerreiblich. Da die reine Korksäure nach frühern Angaben erst bei 124° C. schmilzt, so kam ich auf die Vermuthung, dass eine unter 100° schmelzende Säure der Suberinsäure beigemengt sei. Dies veranlasste mich die Säure durch fractionirte Krystallisation aus der gelben Lösung auszuscheiden, wobei ich eine Suberinsäure erhielt, welche allen Anforderungen der Reinheit entsprach.

Die letzten dunkel gefärbten Mutterlaugen, aus welchen die Korksäure abgeschieden war, setzten nach langem Stehen gelbe warzenförmige Krystalle ab, welche durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt wurden. Die längere Zeit auf 100° C. erhitzte Säure war geschmolzen und wurde nach dem Erkalten der Schmelzpunkt derselben bei 96° C. gefunden; sie ist sehr wahrscheinlich ein Theil der Beimengung, welche bei der nach dem alten Verfahren erhaltenen Suberinsäure in dieser vorhanden war.

Leider verunglückte mir die grösste Menge der letzten Mutterlaugen, so dass es mir an Material fehlte, weitere Untersuchungen über die Zusammensetzung dieser bei 96° C. schmelzenden Säure anzustellen.

Die verschiedenen Krystallisationen der Suberinsäure enthalten ausser dieser Säure noch Oxalsäure und oxalsauren Kalk, erstere wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollständig entfernt. Die dann noch gelblich aussehende Krystallmasse wurde so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das abfliessende Wasser nicht mehr gelb gefärbt war, hierdurch hat man sämmtliche Salpetersäure entfernt, und ist dann die Trennung des oxalsauren Kalkes von der Suberinsäure leicht, da dieser bei dem abermaligen Lösen in Wasser ungelöst zurückbleibt. Die so erhaltene Suberinsäure wurde noch einmal umkrystallisirt, dann zwischen Filtrirpapier abgepresst und bei 100° C. getrocknet; sie war schön weiss und erwies sich als chemisch reine Suberinsäure; ihre Schmelzpunkt lag constant bei 124° C, und auf Platinblech geschmolzen erstarrte sie zu einer durchsichtig strahlig krystallinischen Masse.

Folgende Analysen wurden mit dieser bei 100° C. getrockneten Säure ausgeführt:

1. 0,2166 Grm. gaben 0,4364 Grm. Kohlensäure und 0,1581 Grm. Wasser.
2. 0,3480 Grm. gaben 0,7134 Grm. Kohlensäure und 0,2527 Grm. Wasser.

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
C_8	96	55,17	54,96	55,13
H_{14}	14	8,04	8,11	8,07
O_4	64	36,79	—	—
	174	100,0.		

Das Barytsalz, erhalten durch Sättigen der Säure mit Barythydrat und Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure, stellte ein weisses nicht krystallinisches Pulver dar; bei 100° C. getrocknet gaben:

1. 0,5500 Grm. = 0,4146 schwefelsauren Baryt.
2. 0,5020 „ = 0,3780 schwefelsauren Baryt.

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
$C_8H_{12}O_4$ =	17,2	55,64	—	—
Ba_2 =	137,18	44,36	44,31	44,29
	309,18	100,00		

Dibromsuberinsäure.

Es ist bekannt, dass im Allgemeinen bei Einwirkung von Brom auf organische Substanzen meist nur dann Substitution stattfindet, wenn die Substanzen im trockenen Zustande angewandt werden, während bei Anwesenheit von Wasser entweder keine Reaction oder aber Oxydation eintritt. Bei den Versuchen, welche Kekulé[1]) über die Bromirung der Bernsteinsäure anstellte, hat er gezeigt, dass diese Säure eine Ausnahme von dieser Regel macht, dass nur bei Gegenwart von Wasser befriedigende Resultate erhalten werden; es tritt hierbei aber nicht nur Dibrombernsteinsäure allein auf, sondern auch eine beträchtliche Menge von Nebenproducten, worunter Kekulé verschiedene wohl charakterisirte Säuren aufgefunden hat.

Die Bromsubstituirung der Suberinsäure geht bei Anwendung von trockener Substanz sehr gut vor sich. In der Kälte scheint Brom keine Einwirkung auf die Suberinsäure auszuüben. Selbst nachdem diese beiden Körper (im Verhältniss von 4 zu 1 Aeq.) im zugeschmolzenen Rohre einen Tag lang im Wasserbade auf 100° C. zusammen erhitzt worden waren, war noch keine Entfärbung wahrzunehmen. Erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 130° C. war die rothe Farbe des Broms verschwunden, und die geschmolzene Masse hatte eine schwach gelbe Farbe angenommen. Mehr als 2 Aeq. Brom werden von der Suberinsäure nicht aufgenommen, nach tagelangem Erhitzen einer Röhre mit überflüssigem Brom auf 130° C., erwies sich der Röhreninhalt, nachdem das überflüssige Brom verjagt war, doch nur als Dibromsuberinsäure.

Besonders zweckmässig habe ich es gefunden, jedes Rohr mit 4,5 Grm. Suberinsäure und 8 Grm. Brom (= 2,6 CC.) zu beschicken. Es kam dann bei einer Rohrlänge von 10—11 Ctm.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 117. 120.

selten vor, dass eins derselben explodirte. — Die Zersetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_8H_{14}O_4 + 4Br. = C_8H_{12}Br_2O_4 + 2HBr.$$

Das Produkt der Einwirkung hatte sich nach dem Erkalten in eine aus strahlig warzigen Krystallen bestehende gelbe Masse verwandelt. Bei vorsichtigem Oeffnen der Röhre entwich mit grosser Gewalt eine Menge Bromwasserstoff, welcher sich aus der ganzen Masse entwickelte, und diese zu einem Schaum aufblähte. Der Inhalt war am leichtesten auf die Weise aus der Röhre heraus zu bekommen, dass man diese in einer schrägen Lage vorsichtig erhitzte und die geschmolzene Säure in eine untergesetzte Porcellanschale fliessen liess; letztere wurde dann so lange auf einem Wasserbade oder directer Flamme erhitzt, bis die Bromwasserstoffsäure verjagt war.

Um die Dibromsuberinsäure rein zu erhalten, wurde sie in Wasser gelöst, und die Lösung so lange mit Aether geschüttelt, als dieser noch stark sauer reagirte. Nach dem Abdestiliren des letzteren hinterblieb eine schwach gelb gefärbte ölige Flüssigkeit, welche im Vacuum über Schwefelsäure zu strahlig warzenförmigen Krystallen erstarrte. Die Krystallmasse wurde schnell durch verdünnten Alkohol von der Mutterlauge befreit, zwischen Fliesspapier abgepresst und unter der Luftpumpe getrocknet. Die so erhaltene Dibromsuberinsäure stellte ein rein weisses Krystallpulver dar, welches wenig hygroscopisch war. In Wasser gebracht löst sich ein Theil in diesem auf, der sich nicht lösende Theil zerfliesst zu einer ölartigen Masse; aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in Form von Oeltropfen ab. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, die weingeistige Lösung wird durch Zusatz von Wasser theilweise gefällt. Beim Erhitzen der Säure in einer Glasröhre schmilzt sie, und schwärzt sich unter Entwicklung von dichten weissen Dämpfen, welche sich an dem kalten Theile der Röhre als ölige Tropfen verdichten, die beim Erkalten nicht fest werden. Die Dämpfe wirken erstickend und Husten erregend.

Bei der Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Säure erhielt ich folgende Resultate:

1. 0,4207 Grm. gaben 0,4441 Grm. Kohlensäure und 0,1427 Grm. Wasser.

2. 0,5072 Grm. gaben 0,5723 Grm. Bromsilber.

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
C_8	96	28,92	28,97	—
H_{12}	12	3,62	3,77	—
O_4	64	19,27	—	—
Br_2	160	48,19	—	48,02
	332	100,00		

Die Brombestimmungen der Dibromsuberinsäure sowie der verschiedenen Salze wurden in der Weise ausgeführt, dass die abgewogene, in Wasser gelöste Substanz mit einer genügenden Menge frisch gefällten Silberoxyds gekocht, und das überschüssige Silberoxyd durch Salpetersäure gelöst wurde; das so erhaltene Bromsilber wurde abfiltrirt und gewogen.

Salze der Dibromsuberinsäure.

Kekulé's [1]) Versuche lehren, dass die Dibrombernsteinsäure beim Erwärmen mit überschüssiger Basis ihren Bromgehalt bald zur Hälfte, bald ganz in der Form von Bromwasserstoff ausscheidet, um ganz entschiedene Vorgänge stattfinden zu lassen. So bilden sich in dem ersten Falle entweder Bromwasserstoffsäure und Monobrommaleinsäure, oder Bromwasserstoffsäure und Monobromäpfelsäure, während bei Anwendung von Silberoxyd unter Austreten des ganzen Bromgehalts und Eintreten von $2HO$ Weinsäure (Traubensäure) entsteht. Die folgenden drei Gleichungen verdeutlichen diese Vorgänge.

$$C_4H_4Br_2O_4 = HBr + C_4H_3BrO_4$$
Monobrommaleinsäure.

$$C_4H_4Br_2O_4 + H_2O = HBr + C_4H_5BrO_5$$
Monobromäpfelsäure.

$$C_4H_4Br_2O_4 + 2H_2O = 2HBr + C_4H_6O_6$$
Weinsäure.

Die Salze der Dibromsuberinsäure zersetzen sich ebenfalls beim Erwärmen mit überschüssiger Basis, es scheinen

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. I. 355.

aber die beiden Bromatome mit gleicher Leichtigkeit auszutreten; bei den oftmals wiederholten Zersetzungsversuchen wurde nie die Bildung eines bromhaltigen Products beobachtet. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Dibromsuberinsäure von der ihr homologen Dibrombernsteinsäure.

Um zu prüfen, ob die Dibromsuberinsäure beim Kochen mit überschüssiger Basis sich in ein oder zwei Producte spaltet, wurde dieselbe direct mit Barytwasser übersättigt, und die alkalisch gehaltene Flüssigkeit kurze Zeit im Wasserbade erwärmt.

Um die Baryumsalze von dem sich gebildeten Brombaryum zu trennen, wurde die noch warme, alkalische Flüssigkeit mit Alkohol versetzt, wobei sich die Baryumsalze als gelblich weisser Niederschlag ausschieden, der leicht durch Auswaschen mit Alkohol von dem Brombaryum befreit werden konnte. Das vermuthliche Gemenge der Baryumsalze wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung der freien Säuren so lange mit Aether geschüttelt, als dieser noch merklich sauer reagirte.

Die rückständige wässrige Lösung wurde mit Barythydrat übersättigt, der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Die geringe Menge des Barytsalzes erwies sich bei der Analyse als das Barytsalz der Dioxysuberinsäure, einer der Weinsäure homologen Säure.

Carius[1]) hat bei gleicher Behandlung der Benzol-Isodibrombernsteinsäure gefunden, dass der in Aether lösliche Theil Isobrommaleinsäure ist; dies veranlasste mich in der ätherischen Lösung ebenfalls ein gebromtes Product zu vermuthen, ein Zwischenglied der Dibromsuberinsäure und der Dioxysuberinsäure. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine gelblich gefärbte, dicke Flüssigkeit, welche sich aber als reine Dioxysuberinsäure erwies, und keine Spur Bromproduct enthielt.

Es bildet sich also beim Erwärmen der Dibromsuberinsäure mit überschüssigem Baryt nur ein Product, und zwar

[1]) Annal. Chem. u. Pharm. 149. 257.

die Dioxysuberinsäure, welche ich, da sie ein homologes Glied der Weinsäure ist, Suberinweinsäure genannt habe.

Der Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}Br_2O_2 \\ Ba_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2\left\{\begin{matrix} Ba \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_8H_{10}O_2 \\ h_2Ba_2 \end{matrix}\right\} O_4 + 2BaBr$$

Da alle Salze der Dibromsuberinsäure sich leicht beim Erhitzen mit Wasser zersetzen, so hat die Darstellung derselben einige Schwierigkeiten.

Neutrales dibromsuberinsaures Kali

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}Br_2O_2 \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

wurde durch Sättigen der Säure mit verdünnter Kalilösung und vorsichtiges Verdunstenlassen der Flüssigkeit erhalten. Es krystallisirt in kleinen aber schön ausgebildeten Krystallen, welche eine Combination von Würfel und Octaeder mit vorherrschenden Würfelflächen vorstellen. Die Krystalle wurden zwischen Fliespapier abgepresst, dann durch Alkohol, in welchem das Salz schwer löslich ist, von der noch anhängenden Mutterlauge befreit. Das Salz ist sehr hygroskopisch, feuchter Atmosphäre ausgesetzt zerfliesst es in kurzer Zeit. Das bei 80° C. getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen.

1. 0,8210 Grm. gaben 0,7119 Grm. Kohlensäure und 0,1721 Grm. Wasser.

2. 0,6525 Grm. gaben 0,5646 Grm. Kohlensäure und 0,1456 Grm Wasser.

3. 0,6022 Grm. gaben 0,5531 Grm. Bromsilber.

4. 0,7215 Grm. gaben 0,8559 Grm. Kaliumplatinchlorid.

	berechnet.		gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_8	96	23,52	23,65	23,60	—	—
H_{10}	10	2,45	2,33	2,48	—	—
O_4	64	15,68	—	—	—	—
Br_2	160	39,19	—	—	39,09	—
K_2	78,82	19,16	—	—	—	18,97
04	8,22	100,00				

Neutrales dibromsuberinsaures Natron

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}Br_2O_2 \\ Na_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 6H_2O$$

Es ist in Wasser sehr leicht löslich, und bildet bei langsamem Verdunsten grosse sechsseitige Tafeln, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten; es ist sehr hygroskopisch und in Alkohol löslich.

Die Analyse ergab:

1,4345 Grm. zwischen Fliespapier abgepresster Krystalle wogen nach dem Trockenen bei 100° C. 1,1120 Grm. = 22,48% Wasserverlust.

Daraus ergiebt sich:

		berechnet.	gefunden.
$C_8H_{10}Br_2Na_2O_2$	376	77,72	—
$6H_2O$	108	22,28	22,48
	484	100,00	

Bei der Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes erhielt ich folgende Zahlen:

1. 0,5420 Grm. gaben 0,1998 Grm. schwefelsaures Natron.
2. 0,8024 Grm. gaben 0,7982 Grm. Bromsilber.
3. 0,7820 Grm. gaben 0,7790 Grm. Bromsilber.

		berechnet.	gefunden.		
			I.	II.	III.
$C_8H_{10}O_4$	170	45,22	—	—	—
Br_2	160	42,55	—	42,32	42,40
Na_2	46	12,23	11,93	—	—
	376	100,00			

Neutrales dibromsuberinsaures Ammoniak

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}Br_2O_2 \\ 2NH_4 \end{matrix}\right\} O_2$$

wird bei langsamem Verdunsten in schönen regelmässigen Granatoedern erhalten; es ist in Alkohol löslich.

0,8650 Grm. des bei 80° C. getrockneten Salzes wurden in einem Kolben mit verdünnter Kalilösung gekocht und das sich entwickelnde Ammoniak in vorgelegter Normalschwefelsäure aufgefangen. 4,7 CC. Schwefelsäure wurden von dem Ammoniak des Salzes neutralisirt, entsprechend 0,0799 Grm. NH_3.

		berechnet.	gefunden.
$C_8H_{12}Br_2O_4$	332	90,71	—
$2NH_3$	34	9,29	9,25.
	366	100,00	

Dibromsuberinsaurer Baryt.

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}Br_2O_2 \\ Ba_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Die Darstellung dieses Salzes hatte anfangs grosse Schwierigkeiten, da es, wie schon oben erwähnt, sich bereits bei gelinden Erwärmen zersetzt. Seine Unlöslichkeit in Alkohol aber bot einen Weg dar es zu erhalten.

Die Dibromsuberinsäure wurde in kaltem Barytwasser gelöst, die alkalische Lösung schnell filtrirt um den gebildeten kohlensauren Baryt zu entfernen, und dann so lange mit Alkohol zersetzt, wie sich noch dibromsuberinsaurer Baryt ausschied.

Der dibromsuberinsaure Baryt ist leicht löslich in Wasser, und zieht sehr schnell Feuchtigkeit an. Die concentrirte wässrige Lösung setzte nach längerem Stehen im Vacuum Krystalle ab, welche dem monoklinoedrischen Systeme angehörten.

Die Elementaranalyse des durch Alkahol gefällten und bei 80° C. getrockneten Salzes ergab folgende Resultate:

1. 0,5451 Grm. gaben 0,4095 Grm. Kohlensäure, 0,1104 Grm. Wasser und 0,2675 Grm. schwefelsauren Baryt.
2. 0,6233 Grm. gaben 0,4565 Grm. Kohlensäure und 0,1161 Grm. Wasser.
3. 0,7704 Grm. gaben 0,3869 Grm. schwefelsauren Baryt.
4. 0,7273 Grm. gaben 0,5811 Grm. Bromsilber.

Woraus sich folgende Zahlen berechnen:

	berechnet.		gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_8	96	20,55	20,49	20,62	—	—
H_{10}	10	2,14	2,25	2,07	—	—
O_4	64	13,70	—	—	—	—
Br_2	160	34,25	—	—	—	34,00
Ba_2	137,18	29,36	29,03	—	29,53	—
	467,18	100,00				

Dibromsuberinsaures Silber

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}Br_2O_2 \\ Ag_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

wurde erhalten durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Lösung des Kalisalzes. Es ist ein weisses in Wasser fast

unlösliches, aber im Ammoniak und Salpetersäure leicht lösliches Salz, welches dem Lichte ausgesetzt sich sehr bald dunkel färbt.

Mit dem über Schwefelsäure im leeren Raume getrockneten Salze wurden folgende analytische Bestimmungen ausgeführt:

1. 0,2983 Grm. gaben 0,1867 Grm. Kohlensäure und 0,0536 Grm. Wasser.

2. 0,4435' Grm gaben 0,2844 Grm. Kohlensäure und 0,0758 Grm. Wasser.

3. 0,7601 Grm. gaben 0,5164 Grm. Bromsilber.

	berechnet.		gefunden.		
			I.	II.	III.
C_8	96	17,59	17,38	17,49	—
H_{10}	10	1,83	2,00	1,90	—
O_4	64	11,72	—	—	—
Br_2	160	29,30	—	—	29,09
Ag_2	216	39,56	—	—	39,28
	546	100,00			

Beim Kochen des dibromsuberinsauren Silbers mit Wasser wird es unter Bildung von Bromsilber allmählig zersetzt. Nachdem das Kochen einige Zeit fortgesetzt ist, wird der unlösliche Theil, welcher hauptsächlich aus Bromsilber besteht, abfiltrirt, und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat, welches noch kleine Mengen Silber enthält, wird durch Schwefelwasserstoff davon befreit, und die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft. Das aus der rückständigen Säure dargestellte Barytsalz wurde analysirt und entsprach seine Zusammensetzung der des suberinweinsauren Baryts.

Saure Salze konnte ich nicht erhalten, beim Verdunsten schied sich sets Dibromsuberinsäure in Form von Oeltropfen aus.

Das Kupfersalz ist in Wasser löslich und wird aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol als ein hellgrüner flockiger Niederschlag erhalten.

Das Zinksalz ist ebenfalls in Wasser löslich und in Alkohohl unlöslich.

Suberinweinsäure (Dioxysuberinsäure).

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}O_2 \\ h_2H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Die Art der Bildung der Suberinweinsäure ist schon oben angedeutet: sie beruht auf einer der von Perkin und Duppa und von Kekulé aufgefundenen Bildung von Weinäure aus Dibrombernsteinsäure gleichen Reaction:

$$C_8H_{12}Br_2O_4 + 2H_2O =$$

Dibromsuberinsäure

$$C_8H_{14}O_6 + 2HBr.$$

Suberinweinsäure.

Die Darstellung der freien Suberinweinsäure geschah auf folgende Weise: die Dibromsuberinsäure wurde in heisser wässriger Lösung mit einem geringen Ueberschuss von frisch gefällten Silberoxyd zersetzt, das entstandene Bromsilber abfiltrirt und in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff hinein geleitet, um das gebildete Silbersalz zu zersetzen. Durch Einleiten von Kohlensäure in die vom Schwefelsilber befreite klare Lösung, wurde das überschüssige Schwefelwasserstoffgas entfernt, und nach dem Eindampfen die Säure als eine syrupdicke Flüssigkeit erhalten, welche nach langem Stehenlassen im Vacuum theilweise krystallinisch wurde. Sie krystallisirt in kleinen warzenförmigen Krystallen, die ich leider nicht von der syrupdicken Flüssigkeit trennen konnte. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich; die wässrige Lösung lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nicht ab; ob sie aber in zwei topisch wirksame Componenten sich wird spalten lassen, wie die Traubensäure, müssen erst weitere Untersuchungen lehren.

Nachdem die Säure bei 70° C. getrocknet war bis das Gewicht constant blieb, wurde sie der Elementaranalyse unterworfen.

1. 02940 Grm. gaben 0,5011 Grm. Kohlensäure und 0,1830 Grm. Wasser.

2. 0,3030 Grm. gaben 0,5167 Grm. Kohlensäure und 0,1878 Grm. Wasser.

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
C_8	96	46,60	46,47	46,51
H_{14}	14	6,80	6,91	6,89
O_6	96	46,60	—	—
	206	100,00		

Neutrales suberinweinsaures Kali.

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}O_2 \\ h_2K_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Das Barytsalz der Suberinweinsäure wurde mit einer äquivalenten Menge schwefelsauren Kalis so lange gekocht, bis eine abfiltrirte Probe keine Schwefelsäure mehr enthielt.

Aus der filtrirten, durch Thierkohle entfärbten und eingedampften Lösung schieden sich beim Erkalten Krystalle aus, welche sehr complicirte Formen besassen und dem klinorhombischen Systeme anzugehören schienen; die Form der Krystalle konnte ihrer Kleinheit halber nicht genau bestimmt werden. Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether unlöslich.

Die Elementaranalyse der zwischen Fliespapier abgepressten und bei 80° C. getrockneten Krystallmasse ergab folgende Zahlen:

1. 0,7483 Grm. gaben 0,8070 Grm. Kohlensäure und 0,2889 Grm. Wasser; im Schiffchen waren 0,1106 Grm. Kohlensäure und 0,0040 Grm. Kohle enthalten.

2. 0,5440 Grm. gaben 0,5727 Grm. Kohlensäure und 0,2110 Grm. Wasser; im Schiffchen waren 0,0848 Grm. Kohlensäure und 0,0051 Grm. Kohle enthalten; das zurückgebliebene Kali gab 0,9384 Grm. Kaliumplatinchlorid.

3. 1,1542 Grm. gaben 1,9923 Grm. Kaliumplatinchlorid.

	berechnet.		gefunden.		
			I	II.	III.
C_8	96	34,02	33,98	33,90	—
H_{12}	12	4,25	4,29	4,31	—
O_6	96	34.02	—	—	—
K^2	78,22	27,71	—	27,60	27,52
	282,22	100,00			

Neutrales suberinsaures Natron

$$\left.\begin{matrix}C_8H_{10}O_2\\ h_2Na_2\end{matrix}\right\} O_4$$

wurde durch Zersetzen des Barytsalzes mit schwefelsaurem Natron erhalten; es ist sowohl in Wasser, als im Alkahol leicht löslich und krystallisirt im quadratischen Systeme (vier seitige Säule mit Pyramide).

1. 0,3972 Grm. gaben 0,4696 Grm. Kohlensäure und 0,1726 Grm. Wasser, im Schiffchen waren 0,0690 Grm. Kohlensäure und 0,0053 Grm. Kohle enthalten; das zurückgebliebene Natron gab 0,1855 Chlornatrium.

2. 0,4220 Grm. gaben 0,5177 Grm. Kohlensäure und 0,1808 Grm. Wasser, im Schiffchen waren 0,0640 Grm. Kohlensäure und 0,0036 Grm. Kohle enthalten; das zurückgebliebene Natron gab 0,1968 Grm. Chlornatrium.

3. 0,6322 Grm. gaben 0,2182 Grm. Chlornatrium.

	berechnet.		gefunden.		
			I.	II.	III.
C_8	96	38,40	38,32	38,45	—
H_{12}	12	4,80	4,82	4,76	—
O_6	96	38,40	—	—	—
Na_2	46	18,40	18,38	18,34	18,31
	250	100,00			

Neutrales suberinweinsaures Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix}C_8H_{10}O_2\\ h_2(NH_4)_2\end{matrix}\right\} O_4$$

wurde durch Sättigen der freien Säure mit Ammoniak erhalten. Die durch Thierkohle entfärbte und eingedampfte Lösung setzte nach längerem Stehen unter der Luftpumpe Krystalle in Form schön ausgebildeter farbloser Tetraeder ab.

1. 1,0757 Grm. des bei 80° C. getrockneten Salzes wurden mit Kalilauge in einem Kolben gekocht, und das Ammoniak in Normalschwefelsäure aufgefangen. 8,9 CC. wurden von letzterer gesättigt, entsprechend 0,1513 Ammoniak.

2. 0,9200 Grm. in gleicher Weise behandelt, sättigten 7,7 CC. Normalschwefelsäure entsprechend 0,1304 Grm. Ammoniak.

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
$C_8H_{14}O_6$	206	85,80	—	—
$2NH_3$	34	14,20	14,06	14,17
	240	100,00		

Suberinweinsaurer Baryt.

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}O_2 \\ h_2Ba_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Dieses Salz wurde direct aus der Dibromsuberinsäure durch Kochen mit überschüssigem Baryt erhalten. Auf Zusatz von wenig Alkahol zu der klaren, überschüssigen Baryt enthaltenden Flüssigkeit schied sich ein gelblich gefärbter Niederschlag ab, welcher abfiltrirt wurde. Durch weiteren Zusatz von Alkahol wurde der suberinweinsaure Baryt als schön weisser Niederschlag erhalten. Er ist in Wasser löslich und scheidet sich beim Eindampfen der wässrigen Lösung als krystallinisches Pulver aus, welches unter dem Mikroskop keine regelmässigen Formen erkennen liess.

Der bei 100° C. getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0,3710 Grm. gaben 0,3254 Grm Kohlensäure und 0,1174 Grm. Wasser; im Schiffchen waren 0,0438 Grm. Kohlensäure und 0,0045 Grm. Kohle enthalten.
2. 0,8069 Grm. gaben 0,5510 Grm. schwefelsauren Baryt.
3. 0,8377 Grm. gaben 0,6017 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet.		gefunden.		
			I.	II.	III.
C_8	96	28,14	28,35	—	—
H_{12}	12	3,52	3,51	—	—
O_6	96	28,14	—	—	—
Ba_2	137,18	40,20	—	40,16	40,11
	341,18	100,00			

Suberinweinsaurer Kalk

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}O_2 \\ h_2Ca_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

wurde durch Sättigen der freien Säure mit frisch gefälltem kohlensauren Kalk erhalten; er ist in Wasser löslich und

wird durch Alkohol aus der wässrigen Lösung als weisser flockiger Niederschlag gefällt.

0,2645 Grm. gaben 0,0607 Kalk.

	berechnet.		gefunden.
$C_8H_{12}O_6$	204	83,57	—
Ca_2	40	16,43	16,40
	244	100,00	

Neutrales suberinweinsaures Bleioxyd.

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}O_2 \\ h_2Pb_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Eine heisse Lösung des Kalisalzes wurde mit einem Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd gefällt; der entstandene weisse Niederschlag wurde nach dem Auswaschen zwischen Fliesspapier abgepresst, bei 100° C. getrocknet und analysirt.

1. 0,5520 Grm. gaben 0,4713 Grm. Kohlensäure und 0,1490 Grm. Wasser.
2. 0,6422 Grm. gaben 0,4727 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.
3. 0,5542 Grm. gaben 0,4075 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

	berechnet.		gefunden.		
			I.	II.	III.
C_8	96	23,36	23,29	—	—
H_{12}	12	2,92	3,00	—	—
O_6	96	23,36	—	—	—
Pb_2	207	50,36	—	50,30	50,25
	411	100,00			

Vierbasisch suberinweinsaures Bleioxyd.

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}O_2 \\ Pb_4 \end{matrix}\right\} O_4$$

Die Art der Bildung dieses Salzes ist ganz der des vierbasisch weinsauren Bleioxyds analog, welches Krug[1]) durch Fällen des Bleiessigs mittelst weinsauren Ammoniak erhalten hatte.

180 Grm. kochenden Bleiessigs wurden in einen Kolben filtrirt, und tropfenweise mit einer Lösung von drei Gramm

[1]) Zeitschrift f. d. gesammten Naturwissenschaft. 1861. Oktbr. 209

suberinweinsauren Ammoniak versetzt. Das Gemisch wurde eine viertel Stunde lang in heftigem Kochen erhalten, so dass das Hinzudringen der Kohlensäure aus der Luft nicht möglich war. Nach öfterem Auswaschen mit schon längere Zeit siedendem Wasser, wurde der Niederschlag abfiltrirt und getrocknet.

0,8910 Grm, gaben 0,9281 Grm. schwefelsaures Blei = 71,17 p. Ct. Blei, also fast 4 p. Ct. mehr als der Zusammensetzung des vierbasisch suberinweinsauren Salzes entspricht.

Erst nachdem ich das Kochen dreiviertel Stunden fortgesetzt hatte, war der Ueberschuss von Bleioxyd durch das neutrale essigsaure Bleioxyd wieder gelöst. Das so erhaltene Salz erwies sich nach folgenden Analysen als vierbasisches Salz.

1. 0,4580 Grm. gaben 0,5388 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.
2. 0,6023 Grm. gaben 0,5913 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
$C_8H_{10}O_6$	202	32,80	—	—
Pb_4	414	67,20	67,18	67,08
	616	100,00		

Suberinweinsaures Zinkoxyd.

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}O_2 \\ h_2Zn_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

wurde durch Zersetzen des Barytsalzes mit einer äquivalenten Menge schwefelsauren Zinkoxyds erhalten. Es ist in Wasser leicht und in Alkahol unlöslich; aus der concentrirten wässrigen Lösung krystallisirt es in kleinen warzenförmigen Krystallen.

Das bei 100° C. getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0,8340 Grm. gaben 0,2495 Grm. Zinkoxyd.
2. 0,9025 Grm. gaben 0,2709 Grm. Zinkoxyd.

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
$C_8H_{12}O_6$	204	75,84	—	—
Zn_2	65	24,16	24,01	24,09
	269	100,00		

Suberinweinsaures Silberoxyd.

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}O_2 \\ h_2Ag_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Die Lösung des Kalisalzes wurde mit salpetersaurem Silber gefällt; der entstandene weisse, flockige Niederschlag zersetzte sich aber bei Tageslicht sehr schnell, so das die Darstellung am Abende vorgenommen werden musste.

Der mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde zwischen Fliesspapier abgepresst und unter der Luftpumpe getrocknet. Das Salz ist sowohl in Säuren als in Ammoniak leicht löslich; beim Kochen der ammoniakalischen Lösung zersetzt es sich unter Ausscheidung von metallischem Silber. Das getrocknete Salz zersetzt sich dem Tageslichte ausgesetzt nicht ganz so leicht als im feuchten Zustande.

Die Analyse ergab folgende Zahlen.

1. 0,3503 Grm. lieferten 0,2918 Grm. Kohlensäure, 0,0914 Grm. Wasser und 0,1799 Grm. Silber.

2. 0,2983 Grm. lieferten 0,1533 Grm. Silber.

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
C_8	96	22,86	22,72	—
H_{12}	12	2,85	2,90	—
O_6	96	22,86	—	—
Ag_2	216	51,43	51,37	51,39
	420	100,00		

Suberinweinsäure Aethylaether.

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}O_2 \\ h_2(C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

12,2 Grm. unter der Luftpumpe getrockneten Silbersalzes wurden mit 9,1 Grm. Jodäthyl in einem Kolben, welcher mit einem aufsteigenden Kühler verbunden war, einige Minuten im Wasserbade erhitzt. Der Inhalt des Kolbens wurde hierauf mit Aether extrahirt, und nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb eine klare gelbliche Flüssigkeit, welche nach langem Trockenen über Schwefelsäure im Vacuum nicht fest wurde. Der Aether kann ohne sich zu zersetzen auf 100° C. erhitzt werden; er ist schwerer als Wasser und löst sich selbst beim Kochen in diesem nicht auf. Beim Erwärmen mit Kali-

hydrat zerfällt er in suberinweinsaures Kali und Alkohol. Der längere Zeit auf 100° C. erhitzte Aether, ergab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

1. 0,5135 Grm. gaben 1,0350 Grm. Kohlensäure und 0,3938 Grm. Wasser.

2. 0,5686 Grm. gaben 1,1453 Grm. Kohlensäure und 0.4197 Grm. Wasser.

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
C_{12}	144	54,96	54,97	54,93
H_{22}	22	8,39	8,51	8,14
O_6	96	36,65	—	—
	262	100,00		

Die Darstellung saurer Salze wurde öfters versucht, aber ohne Erfolg; beim Abdampfen der Lösung wurde stets ein Gemisch von neutralem Salz und freier Säure erhalten.

Diese neue, von mir durch indirecte Oxydation der Suberinsäure erhaltene Suberinweinsäure, hat im Allgemeinen wie im Vorhergehenden zu ersehen ist, dieselben Eigenschaften wie die Weinsäure. Sie unterscheidet sich im Wesentlichen durch ihre Löslichkeit und die Krystallform von letzterer. Die Salze krystallisiren im Vergleich zu denen der Weinsäure schwierig und sind sehr hygroscopisch; saure Salze konnten nicht erhalten werden.

Da die Suberinweinsäure analog der von Kekulé aus Bernsteinsäure dargestellten Paraweinsäure die Ebene des polarisirten Lichtes nicht dreht, so ist sie wohl speciell als eine Homologe der Paraweinsäure anzusehn.

Diese Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. M. Siewert ausgeführt, und fühle ich mich verpflichtet demselben, welcher mir mit grösster Bereitwilligkeit bei meinen Arbeiten zur Seite stand, meinen angelegentlichsten Dank öffentlich abzustatten.

Halle a/S., November 1869.